

⑪

Offenlegungsschrift 24 15 573

⑫

Aktenzeichen:

P 24 15 573.5-45

⑬

Anmeldetag:

30. 3. 74

⑭

Offenlegungstag:

2. 10. 75

⑳

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur chemischen und/oder elektrochemischen
Metallabscheidung

⑦①

Anmelder:

Langbein-Pfanhauser Werke AG, 4040 Neuss

⑦②

Erfinder:

Köhl, Martin, 4000 Düsseldorf

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

Best Available Copy

Andrejewski, Honke & Gesthuysen**Patentanwälte**

Diplom-Physiker
Dr. Walter Andrejewski
Diplom-Ingenieur
Dr.-Ing. Manfred Honke
Diplom-Ingenieur
Hans Dieter Gesthuysen

Anwaltsakte: 43 507/H-

4300 Essen, den 8. März 1974
Theaterplatz 3

Patentanmeldung

Langbein-Pfanhauser Werke AG

404 Neuss, Heerdter Buschstr. 1-3

Verfahren zur chemischen und/oder
elektrochemischen Metallabscheidung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur chemischen und/oder elektrochemischen Metallabscheidung auf zu veredelnden oder zu metallisierenden Oberflächen, - wobei die zu veredelnde oder zu metallisierende Oberfläche mit einem geeigneten Bad in Berührung gebracht, das Bad (ggfs. auch zuvor) einer Depositionsbehandlung unterworfen und dabei oder danach die Metallabscheidung eingeleitet wird. - Depositionsbehandlung bezeichnet dabei eine Behandlung des Bades, die dazu dient, zu verhindern, daß die chemisch oder elektrochemisch erzeugten Metallniederschläge Poren aufweisen. Tatsächlich stören solche Poren je nach Verwendungszweck und Art der Metallabscheidung

in ästhetischer und/oder auch in physikalischer bzw. mechanischer Hinsicht. Sie können auch Ausgangspunkt von Korrosionserscheinungen sein. Man weiß, daß Poren in chemisch und/oder elektrochemisch hergestellten Metallabscheidungen auf Gasblasen beruhen, die an der Metalloberfläche absorbiert wurden und an dieser Stelle das Wachstum der Metallabscheidung beeinträchtigen.

Bei den (aus der Praxis) bekannten Verfahren der beschriebenen Gattung besteht die Deporisationsbehandlung im Zusatz chemischer Substanzen, die oberflächenaktiv wirken und als sogenannte Netzmittel bekannt sind. Das hat eine Verminderung der Oberflächenspannung des betreffenden Bades und dadurch ein leichteres Trennen der entstehenden Gasblasen zur Folge. Da es sich bei den Gasblasen einerseits um Luft, andererseits aber auch um Wasserstoff und Sauerstoff aus dem chemischen oder elektrochemischen Prozeß handelt, ist es auch bekannt, chemische Substanzen in Form von Oxidationsmitteln beizugeben. Je nach Bad und herzustellender Metallabscheidung stören diese chemischen Substanzen, weil sie häufig auch die Struktur oder die Oberflächenstruktur der Metallabscheidung, z. B. verlangten matten und seidigen Glanz, beeinträchtigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, bei einem Verfahren der eingangs beschriebenen Gattung auf den Zusatz chemischer Substanzen zum Zwecke der Deporisationsbehandlung zu verzichten.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur chemischen und/oder elektrochemischen Metallabscheidung auf zu veredelnden oder zu metallisierenden Oberflächen, wobei die zu veredelnde

oder zu metallisierende Oberfläche mit einem geeigneten Bad in Berührung gebracht, das Bad, ggfs. auch zuvor, einer Depositionsbehandlung unterworfen und dabei oder danach die Metallabscheidung eingeleitet wird. Die Erfindung besteht darin, daß das Bad vor der Metallabscheidung und/oder während der Metallabscheidung einer thermodynamischen Entgasung unterworfen und dadurch deponiert wird.- Thermodynamische Entgasung meint im Rahmen der Erfindung, daß die thermodynamischen Parameter, die die Konzentration der in dem Bad gelösten Gase beeinflussen, im Sinne einer Entgasung eingestellt werden. Also können Druck und/oder Temperatur, insbes. aber auch der Partialdruck der betreffenden Stoffe über dem Bad, eingestellt werden. Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß durch thermodynamische Entgasung ein Bad für die chemische und/oder elektrochemische Metallabscheidung für die Aufnahme der betreffenden Gase gleichsam untersättigt werden kann. Folglich kann das Bad die betreffenden Gase mehr oder weniger begierig aufnehmen. Überraschenderweise kommt es aber auch nicht zur Blasenbildung auf den zu veredelnden oder zu metallisierenden Oberflächen, wenn bei dem chemischen oder elektrochemischen Prozeß an der zu veredelnden oder zu metallisierenden Oberfläche Gas frei wird.

Im einzelnen läßt sich die Erfindung auf verschiedene Weise verwirklichen. So ist eine Ausführungsform der Erfindung dadurch gekennzeichnet, daß die thermodynamische Entgasung bei Unterdruck und üblicher oder nur wenig erhöhter Betriebstemperatur für das Bad durchgeführt wird. Man kann aber die thermodynamische Entgasung auch lediglich durch erhöhte

Temperatur durchführen. Andererseits lassen sich Unterdruck und erhöhte Temperatur auch kombinieren. Selbstverständlich wird man die Temperaturerhöhung stets so wählen, daß dadurch das Bad an sich und für sich keinen Schaden nimmt. Insbesondere durch Kombination mit Unterdruck, läßt sich stets eine Temperatur finden, die von dem jeweils eingesetzten Bad getragen wird. Wird mit erhöhter Temperatur gearbeitet, so wird man im allgemeinen das Bad vor oder auch zum Teil während der Metallabscheidung über die zur Abscheidung benötigte Temperatur erhitzen und dadurch entgasen sowie anschließend wieder auf Betriebstemperatur abkühlen. Die Abkühlung kann sowohl durch eine Zwangskühlung, z. B. Wasserbad oder Kältemaschine, als auch durch einfache Abstrahlung von Wärme vorgenommen werden. Stets kann der Entgasungsprozeß sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise wird man im Umlauf arbeiten und die pro Zeiteinheit im Umlauf befindliche notwendige Menge nach der Gaszunahme während des Abscheidungsprozesses einstellen. Die dazu erforderlichen Betriebsparameter lassen sich von Fall zu Fall ohne große Schwierigkeiten empirisch festlegen. Auch kann durch eine mehr oder weniger hohe oder mehr oder weniger lange Zeitdauer der Erhitzung Einfluß auf die notwendige Umlaufmenge bzw. deren Entgasungsgrad genommen werden. Um den Entgasungsvorgang zu beschleunigen oder intensiver zu gestalten, lehrt die Erfindung, daß die thermodynamische Entgasung in der Gegenwart von Keimbildnern vorgenommen wird. Diese werden dann zweckmäßigerweise nicht dem Behandlungsbad aufgegeben sondern in ein besonderes Erhitzungsgefäß eingebracht. Keimbildner sind z.B. als sogenannte Siedesteine in der Verfahrenstechnik an sich bekannt. Ein anderer Vorschlag der Erfindung geht dahin, die Entgasung durch Ultraschall zu unterstützen.

Die erreichten Vorteile sind darin zu sehen, daß bei dem erfindungsgemäßen Verfahren der Zusatz chemischer Substanzen zur Deporisierung des Bades nicht mehr erforderlich sind. Es wird eine sehr wirksame physikalische Deporisationsbehandlung durchgeführt, die zu porenfreien oder praktisch porenfreien Metallabscheidungen führt, und zwar bei den verschiedensten Bädern und dabei bei den verschiedensten chemisch und/oder elektrochemisch durchzuführenden Metallisierungen. Der Verzicht auf chemische Behandlungsmittel ist besonders für solche Metallabscheidungen vorteilhaft, die an sich durch oberflächenaktive Substanzen oder Oxidationsmittel gestört werden. Das gilt z. B. dann, wenn es sich um die Herstellung von Metallabscheidungen in Form von sogenanntem Perlglanznickel handelt. Der Perlglanzeffekt wird überraschenderweise verbessert. Der Verzicht auf die chemischen Substanzen führt aber bei allen Prozessen auch zu einer Verminderung der durch chemische und/oder elektrochemische Reaktion stattfindenden Anreicherung von organischen Zersetzungsprodukten in den Bädern für die chemische und/oder elektrochemische Metallabscheidung. Das wiederum erhöht die Wirkungsdauer und Lebensdauer der Bäder.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen ausführlicher erläutert. Es handelt sich bei den Ausführungsbeispielen um die elektrochemische Abscheidung von Mattnickel aus einem sogenannten Watt'schen Nickelbad. Für dieses Verfahren ist notorisch, daß ohne oberflächenaktive Substanzen bzw. Oxidationsmittel bisher porenfreie Metallabscheidungen nicht erzielt werden konnten.

1. Beispiel:

Ein Nickelelektrolyt aus	300 g/l NiSO_4 + 6 H_2O
	50 g/l NiCl_2 + 5 H_2O
	40 g/l H_3BO_3
mit den Betriebsdaten	pH 4,0 - 4,5
Temperatur	50 - 60°C
Stromdichte	5 A/dm ²

wird vor der Elektrolyse 5 min auf eine Temperatur von 65 - 70°C erhitzt und anschließend auf 50 - 60°C abgekühlt. Die nachfolgend abgeschiedenen Niederschläge sind frei von durch Gas bedingte Poren.

2. Beispiel:

Elektrolyt und Daten wie Beispiel 1.

1.000 l Elektrolyt werden während 1 Stunde kontinuierlich über einen Erhitzungsbehälter von ca. 100 l Inhalt geführt, dort auf ca. 70°C erhitzt und durch eine Filterpumpe dem Arbeitsbehälter zugeführt. Das Abkühlen erfolgt hier durch Strahlungsverluste.- Die abgeschiedenen Nickelniederschläge sind frei von Gasporen.

- 7 -

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Verfahren zur chemischen und/oder elektrochemischen Metallabscheidung auf zu veredelnden oder zu metallisierenden Oberflächen, wobei die zu metallisierende oder zu veredelnde Oberfläche mit einem geeigneten Bad in Berührung gebracht, das Bad, gegebenenfalls auch zuvor, einer Deporisationsbehandlung unterworfen und dabei oder danach die Metallabscheidung eingeleitet wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Bad vor der Metallabscheidung und/oder während der Metallabscheidung thermodynamisch entgast und dadurch deporisiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermodynamische Entgasung bei Unterdruck und üblicher oder nur wenig erhöhter Betriebstemperatur für das Bad durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermodynamische Entgasung bei erhöhter Temperatur des Bades durchgeführt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die thermodynamische Entgasung durch Keimbildner unterstützt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die thermodynamische Entgasung durch Ultraschall unterstützt wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.